

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-159700
(43)Date of publication of application : 03.06.2003

(51)Int.Cl. B82B 3/00
B23K 15/00
C01B 31/02
// H01M 4/86

(21)Application number : 2001-358136 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 22.11.2001 (72)Inventor : SAKURABAYASHI SEITETSU

(54) METHOD OF PROCESSING CARBON NANOTUBES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of processing carbon nanotubes which involves no remaining impurities.

SOLUTION: The method of processing carbon nanotubes is characterized in that carbon nanotubes are irradiated with energy rays having energy of less than 120 keV. In other words, it is thought that, in a method in which carbon nanotubes are irradiated with an electron beam accelerated by a voltage of greater than 300 kV, carbon atoms consisting of carbon nanotubes are independently ejected by the electrons irradiated, producing defects, and making them amorphous, and that under irradiation with energy rays having energy of less than 120 keV, electrons irradiated, which cannot eject carbon atoms consisting of carbon nanotubes, are captured by and accumulated in a structure comprising carbon atoms consisting of carbon nanotubes, consequently, ruptured sites of the order of nanometers arise after breaking of chemical bonds by stress arisen locally by heat generation or the like caused by concentration of electrical charge or the like.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-159700

(P2003-159700A)

(43)公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------------|
| B 8 2 B 3/00 | | B 8 2 B 3/00 | 4 E 0 6 6 |
| B 2 3 K 15/00 | 5 0 6 | B 2 3 K 15/00 | 5 0 6 4 G 0 4 6 |
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 F 5 H 0 1 8 |
| // H 0 1 M 4/86 | | H 0 1 M 4/86 | B |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

| | | | |
|----------|-----------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願2001-358136(P2001-358136) | (71)出願人 | 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地 |
| (22)出願日 | 平成13年11月22日(2001.11.22) | (72)発明者 | 櫻林 緯哲 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100081776 弁理士 大川 宏 Fターム(参考) 4E066 BB02 CB16 4G046 CC00 CC09 5H018 DD05 EE05 HH06 |
| | | | |
| | | | |

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの加工方法

(57)【要約】

【課題】不純物が残存しないカーボンナノチューブの加工方法を提供すること。

【解決手段】エネルギーが120keVより低いエネルギー線をカーボンナノチューブに照射することを特徴とする。つまり、300kV以上で加速した電子線をカーボンナノチューブに照射する方法では、照射された電子によりカーボンナノチューブを構成する炭素原子が単独で弾き出されることで欠陥が生成し、非晶質化しているのに対して、エネルギーを120keVより小さくしたエネルギー線の照射を行うことで、照射された電子はカーボンナノチューブを構成する炭素原子を弾き出すことができず、カーボンナノチューブを構成する炭素原子からなる構造中に取り込まれ蓄積する結果、電荷等の集中による発熱などで局所的に応力が発生してその部分の化学結合が切断されて、nmオーダーの破断部位が生起することとなるものと考えられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エネルギーが120k eVより低いエネルギー線をカーボンナノチューブに照射することを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法。

【請求項2】 前記エネルギー線は、電子線である請求項1に記載のカーボンナノチューブの加工方法。

【請求項3】 前記電子線のエネルギーは80k eVである請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブの加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微少なカーボンナノチューブの加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素原子からなる平面グラファイト構造を丸めて形成される円筒構造材料（カーボンナノチューブ）が新しい材料として期待されている。カーボンナノチューブは、内部にいろいろな物質を詰めることができ、水素吸蔵素材としての利用が期待されている。また、その表面積が大きいことから、燃料電池の触媒担体への応用も指向されている。

【0003】 カーボンナノチューブはアスペクト比が大きいことから、使用目的に合わせて適正な長さに切断する必要がある。また、カーボンナノチューブは先端部分が閉じていることから、チューブ内部に物質を閉じこめる用途に用いる場合には、先端部分の開口化（キャップオープン処理）を行う必要がある。

【0004】 従来のカーボンナノチューブの加工方法は、硝酸、または硝酸の混合酸、あるいは硫酸を用いた化学的な酸化による単層カーボンナノチューブの切断方法が提案されているが、硝酸、硫酸等の強酸を用いた化学的なウェットプロセスであるために、この強酸が製造プロセスにおいて悪影響を及ぼすこととなり、マイクロ粒子を製造する際には適さないものであった。

【0005】 そこで、ドライプロセスでカーボンナノチューブを加工する方法が望まれている。ドライプロセスの従来技術としては、特開平9-139209号公報に開示されたように、カーボンナノチューブに300kV以上の電圧で加速した電子線を照射することを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法がある。そして、特開2001-180920号公報に開示されたように、カーボンナノチューブにイオンを照射する工程とそのカーボンナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法がある。

【0006】 また、特開平7-172807号公報に開示されたように、カーボンナノチューブに適当な質量とエネルギーのイオンを照射し、そのカーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断して未接合手を作り出す工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法がある。そして、特開2001-17

2011号公報に開示されたように、カーボンナノチューブを加工用反応物質と反応させ、熱処理して加工することを特徴とするカーボンナノチューブの加工方法がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平9-139209号公報に開示された加工方法のように、300kV以上で加速した電子線をカーボンナノチューブに照射する方法は、電子線による炭素原子の弾き出しを利用するもので、加工方法というよりも、カーボンナノチューブの基材に対する非晶質化や変態を促すもの（nmオーダーでの加工）であり、カーボンナノチューブの切断やキャップオープン処理といったnmオーダーでの微細加工は困難であった。さらに、300kV以上で電子線を加速するためには大規模な加速装置が必要であり、コスト的な問題もあった。

【0008】 また、特開2001-180920号公報及び特開平7-172807号公報に開示されたように、カーボンナノチューブへのイオン照射による加工方

20法は、照射するイオンビームのエネルギーを制御したり、イオンビームを絞ったりすることが困難であって微細加工にはマスキング処理を行う必要がある等、微細処理には不向きであると共に、照射したイオンが不純物としてカーボンナノチューブ中に残存してしまう不都合があった。

【0009】 さらに、特開2001-172011号公報に開示されたように、加工用反応物質と接触させて加工する方法も、カーボンナノチューブと加工用反応物質との位置関係を制御することが困難であるばかりか、カーボンナノチューブと加工用反応物質とが接触することによって不純物の残存が生起するという不都合があった。

【0010】 上記課題に鑑み、本発明では、カーボンナノチューブへ不純物が残存せずに加工が行えるカーボンナノチューブの加工方法を提供することを解決すべき課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記課題を解決する目的で鋭意研究を行った結果、イオンビームの照射時にイオンビームを発生するイオン銃のように照射領域の縮小が困難（イオン銃では照射領域をミリオーダー程度にしか縮小できない）で照射するイオンがカーボンナノチューブに取り込まれるといった不都合が生じない、エネルギー線（たとえば電子線）照射について照射するエネルギー線のエネルギーを適正に制御することで、カーボンナノチューブの非晶質化や変態を起こさずにnmオーダーでの加工が可能であることを見出し、以下の発明を行った。

【0012】 すなわち、本発明のカーボンナノチューブの加工方法は、エネルギーが120k eVより低いエネ

ルギー線をカーボンナノチューブに照射することを特徴とする。このエネルギー線は、電子線であることが好ましい。さらに電子線のエネルギーは80 keVであることが好ましい。

【0013】つまり、300 kV以上で加速した電子線をカーボンナノチューブに照射する方法では、図1に示すように、照射された電子によりカーボンナノチューブ1を構成する炭素原子2が単独で弾き出されることで欠陥2'が生成し、本来平面グラファイト構造を基本とするカーボンナノチューブの基材の化学構造が維持できなくなり、非晶質化しているのである。

【0014】それに対して、本発明のカーボンナノチューブの加工方法のように、エネルギーを120 keVより小さくしたエネルギー線の照射を行うことで、図2(a)に示すように、照射された電子はカーボンナノチューブ1を構成する炭素原子を弾き出すことができず、カーボンナノチューブを構成する炭素原子からなる構造中に取り込まれ蓄積する結果、電荷等の集中による発熱などで局的に応力が発生してその部分の化学結合が切断されて、図2(b)に示すように、nmオーダーの破断部位3が生起することとなるものと考えられる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のカーボンナノチューブの加工方法は、エネルギーが120 keVより低いエネルギー線をカーボンナノチューブに照射することで、カーボンナノチューブを加工する。

【0016】エネルギー線としては、電子線が好適な例として挙げることができる。120 keVの電子線の波長は0.033 Åであり、エネルギー線として電子線を用いる場合には波長の長さが0.033 Å以上とする。好ましいエネルギー線のエネルギーとしては80 keVである。電子線を用いる場合には波長が0.042 Åである。

【0017】エネルギー線をカーボンナノチューブに照射する照射密度としては特に限定しないが、一例を挙げると、 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ 程度が挙げられる。エネルギー線として電子線を用いる場合に電子線を発生させる方法としては、タンゲステンや、LaB₆等からなるフィラメントをもつ冷陰極電界放出型銃により発生する熱電子を必要な加速電圧で加速することで、必要なエネルギーをもつ電子線を照射することができる。

【0018】エネルギー線をカーボンナノチューブに照射する環境としてはエネルギー線の透過を阻害しない真空下が好ましい。たとえば、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($3.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) 程度にまで減圧する。

【0019】エネルギー線をカーボンナノチューブに照射する時間としては特に限定しないが、数秒～数分程度のエネルギー線の照射時間で充分にカーボンナノチューブの加工を行うことができる。

【0020】エネルギー線を照射されるカーボンナノチューブはメッシュ上などに載置できる。エネルギー線はカーボンナノチューブ全体に広く照射しても良いし、その照射スポット径を絞ってもよい。

【0021】エネルギー線をカーボンナノチューブ全体に広く照射することで、カーボンナノチューブの加工される部位は確率的に決定されるようになる。たとえば、全体的にカーボンナノチューブの長さを短くしたいような場合に適用できる。

10 【0022】また、電子線ビームの照射スポットを絞ってカーボンナノチューブのキャップオーブン処理等を行う目的的部位にのみ照射することで、局所的な微細処理を行うことができる。局所的な照射を行う方法としてはマスクによりエネルギー線の遮蔽を行うマスキング処理を適用することもできる。

【0023】エネルギー線を照射する時間の適正化や、カーボンナノチューブへの局所的なエネルギー線の照射を好適に行うには、電子顕微鏡等の微細構造を観察できる手段の下で、本発明のカーボンナノチューブの加工方法を適用することが好ましい。その場合に、電子顕微鏡に必要とされる電子線と本加工方法に必要とされる電子線との発生源を兼用することも可能である。

【0024】

【実施例】以下に本発明のカーボンナノチューブの加工方法について実施例に基づいてさらに詳細に説明をする。なお、本実施例ではエネルギー線として電子線を用いて検討を行った。

【0025】(カーボンナノチューブへの電子線の照射方法) カーボンナノチューブへの電子線の照射は市販の30 透過型電子顕微鏡(日本電子製、製品名(型番) JEM-2010)を用い、カーボンナノチューブをその透過型電子顕微鏡の試料台上にCu製のメッシュ(200番)上に一度に $10 \mu\text{g}$ 載置して行った。概略図を図3に示す。透過型電子顕微鏡10内にメッシュ30を介してカーボンナノチューブ90を載置した後に、透過型電子顕微鏡のカラム内を $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($3.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) にまで減圧した。そして、LaB₆からなるフィラメントをもつ冷陰極電界放出型銃20から電子線を発生させてカーボンナノチューブ90に照射した。電子線のエネルギーは加速電圧を80 kV(実施例)、120 kV(比較例1)、200 kV(比較例2)と変化させて3段階に変化させた。

【0026】実施例では3～4分程度、比較例1でも3～4分程度、そして比較例2では30～40秒程度電子線を照射した。実施例及び各比較例について電子線の照射前後のカーボンナノチューブの様子を本透過型電子顕微鏡により観察した。

【0027】(結果) 実施例及び各比較例について電子線照射前後の透過型電子顕微鏡写真をそれぞれ図4(実施例)、図5(比較例1)、図6(比較例2)に示す。

5
それぞれの図で(a)が電子線の照射前、(b)が電子線の照射後である。

【0028】図4から明らかなように、実施例の条件(加速電圧80kV)で電子線を照射したカーボンナノチューブは、電子線の照射後に電子線の集中による熱及び応力集中によって、カーボンナノチューブの破断(矢印部位)や、孔の形成(矢印部位)が認められた。

【0029】図5から明らかなように、比較例1の条件(加速電圧120kV)で電子線を照射したカーボンナノチューブは、電子線の照射後に電子線によるカーボンナノチューブを構成する炭素原子の弾き出し現象により、カーボンナノチューブの壁面に凹凸発生(矢印部位)が認められた。

【0030】図6から明らかなように、比較例2の条件(加速電圧200kV)で電子線を照射したカーボンナノチューブは、電子線の照射後に電子線によるカーボンナノチューブを構成する炭素原子の弾き出し現象により、カーボンナノチューブの壁面に凹凸発生(丸で囲った部位)が認められた。このカーボンナノチューブ壁面の凹凸は比較例1よりも顕著なものであった。

【0031】すなわち、カーボンナノチューブへの電子線照射において、加速電圧を120kVより低くする(より詳しくは80kVとする)ことで、カーボンナノチューブの結晶構造等の基材部分の化学構造へのダメージを最小限に抑制しながら、カーボンナノチューブを加

工することができることが分かった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のカーボンナノチューブの加工方法によると、カーボンナノチューブの一部に孔を開けたり、切断したりすることがカーボンナノチューブの基材部分に悪影響を与えることなく容易に遂行でき、カーボンナノチューブに新しい機能を付与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】従来技術の電子線照射時のカーボンナノチューブ中の様子を説明する模式図である。

【図2】本発明の電子線照射時のカーボンナノチューブ中の様子を説明する模式図である。

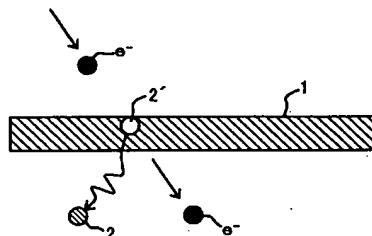
【図3】実施例で用いた電子線照射装置(透過型電子顕微鏡)の模式図である。

【図4】実施例における電子線照射前の透過型電子顕微鏡写真(a)と、電子線照射後の透過型電子顕微鏡写真(b)である。

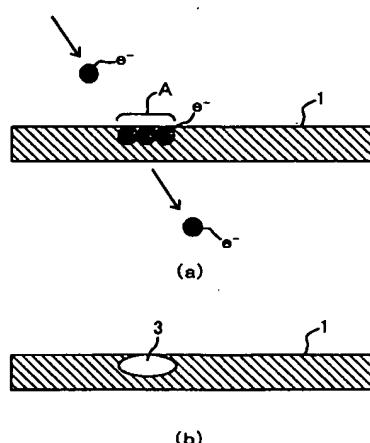
20 【図5】比較例1における電子線照射前の透過型電子顕微鏡写真(a)と、電子線照射後の透過型電子顕微鏡写真(b)図である。

【図6】比較例2における電子線照射前の透過型電子顕微鏡写真(a)と、電子線照射後の透過型電子顕微鏡写真(b)図である。

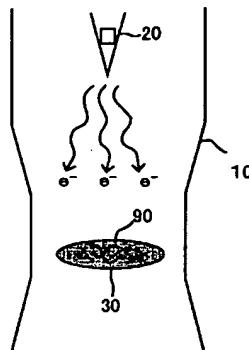
【図1】



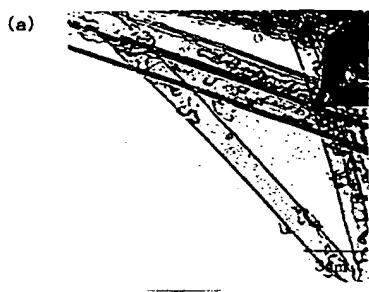
【図2】



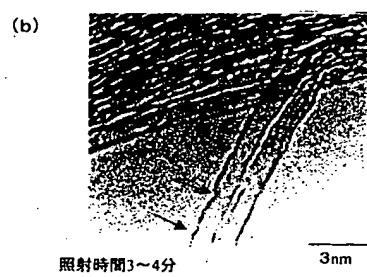
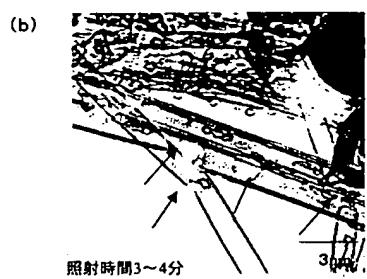
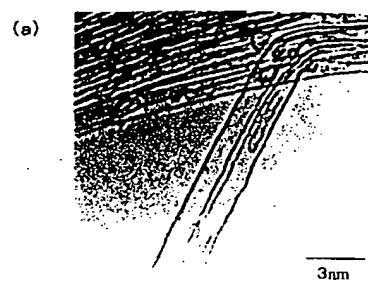
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

